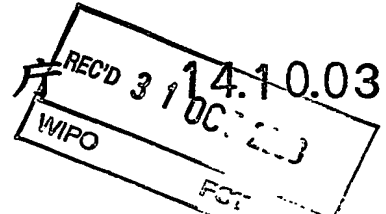


日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年10月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-300084

[ST.10/C]:

[JP2002-300084]

出 願 人

Applicant(s):

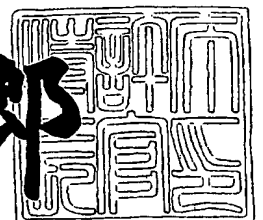
住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3041197

【書類名】 特許願
【整理番号】 P154504
【提出日】 平成14年10月15日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 71/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 信田 浩志

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 寺原 淳

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

ブロック共重合体およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】

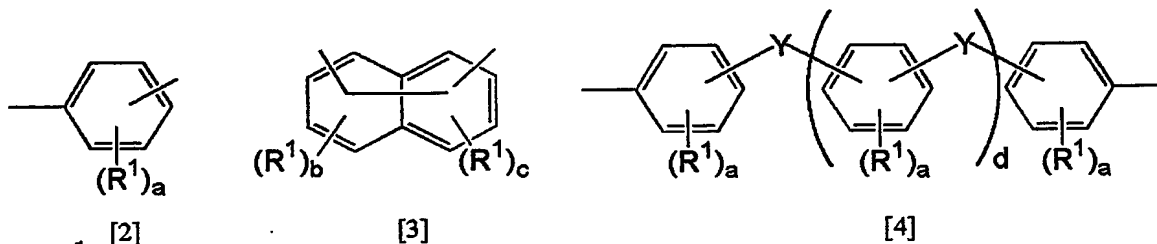
酸基が導入されたブロックおよび酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、全てのブロックのうちの少なくとも一つのブロックにおける繰返し単位の一方向の末端基が、酸素及び／又は硫黄であって、かつ酸基が実質的に導入されていないブロックの繰返し単位の少なくとも一つが、ハロゲン原子を含むことを特徴とするブロック共重合体。

【請求項2】

ハロゲン原子を含むブロックの繰返し単位が、下記一般式[1]



(式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、 Ar^1 、 Ar^2 は互に独立に下式[2]、[3]または[4]で示される2価の芳香族基を表す。



(R^1 は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ヒドロキシル基、アセチル基、ベンゾイル基又はハロゲンを表す。 R^1 が複数ある場合は、それらは同一であっても異なっても良い。 a 、 b 、 c はそれぞれ独立に0～4の整数を表すが、 b と c の和は0～6であり、 d は0～2の整数を表す。 Y は、直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数1～5のアルキレンジオキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基、 Y が複数ある場合は、これらは同一であっても異なってもよい。 R^1 、 Y (複数ある場合は、そのうちの少なくとも1個)のいずれかはハロゲンを含む。 R^2 は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のハロゲン化アルキル基を表し、2つの R^2 は、同一であっても

異なっても良く又環を形成していても良い。))

で示されることを特徴とする請求項 1 記載のブロック共重合体。

【請求項 3】

ハロゲン原子を含むブロックにおけるハロゲン原子がフッ素原子であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のブロック共重合体。

【請求項 4】

酸基がスルホン酸基またはスルホニルイミド基であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれかに記載のブロック共重合体。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 いずれかに記載のブロック共重合体を有効成分とする高分子電解質。

【請求項 6】

請求項 5 記載の高分子電解質を含有する高分子電解質膜。

【請求項 7】

請求項 6 記載の高分子電解質膜を用いた燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブロック共重合体、なかでも燃料電池における高分子電解質として好適に用いられるブロック共重合体に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】

固体高分子型燃料電池に用いられるプロトン伝導性の高分子電解質として、従来より、ナフィオン（デュポン社の登録商標）をはじめとするパーフルオロアルキルスルホン酸系の高分子電解質が、燃料電池に用いた際の特性に優れることから主に使用されてきている。しかしながらこの電解質は、製膜物のフィルム強度、耐熱性等が低いという問題があった。

【 0 0 0 3 】

一方、耐熱性に優れフィルム強度の高い製膜物を与える高分子電解質として、

芳香族ポリエーテルにスルホン酸基を導入した材料の研究も進められており、例えば、スルホン化ポリエーテルケトン系（特表平 1 1 - 5 0 2 2 4 9 号公報）の、あるいは、スルホン化ポリエーテルスルホン系（特開平 1 0 - 4 5 9 1 3 号公報および特開平 1 0 - 2 1 9 4 3 号公報）の高分子が記載されている。

これらの材料系では一般に、導入されるスルホン酸基の量が多いほどプロトン伝導度が高くなるが、同時にポリマーの吸水率が高くなる傾向がある。そして、吸水性の高いポリマーから作成されたフィルムは、燃料電池に用いた場合、該電池使用中に生成する水によって大きな寸法変化を生じ強度が低下するという問題があった。

【 0 0 0 4 】

この問題を解決する高分子として、既にスルホン酸基が導入されたブロックおよびスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、かつ全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックがその主鎖に芳香環を有するブロック共重合体が提案されている（特開 2 0 0 1 - 2 5 0 5 6 7 号公報）。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ブロック共重合体について検討を重ねた結果、酸基が実質的に導入されていないブロックが、ハロゲン原子を含むという特定の繰返し単位からなるブロック共重合体が、一層耐水性に優れ、高分子電解質、とりわけ燃料電池のプロトン伝導膜として有用であることを見出し、本発明に至った。

【 0 0 0 6 】

すなわち本発明は、酸基が導入されたブロックおよび酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、全てのブロックのうちの少なくとも一つのブロックにおける繰返し単位の一方向の末端基が、酸素及び／又は硫黄であって、かつ酸基が実質的に導入されていないブロックの繰返し単位の少なくとも一つが、ハロゲン原子を含むことを特徴とする実用的に優れたブロック共重合体及びその用途を提供するものである。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においてブロックとは1種の繰返し単位が2個以上連結した高分子のことをいう。また、ブロック共重合体とは2個以上のブロックが直接結合あるいは連結基を介して結合した高分子、すなわち繰返し構造の異なる2種類以上のブロックが複数組み込まれた高分子のことをいう。

【0008】

本発明の共重合体は、酸基が導入されたブロックおよび酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有するものであるが、酸基が導入されたブロックとは、ブロックを構成する繰返し単位1個あたり平均0.5個以上の酸基が結合しているブロックのことをいう。一方、酸基が実質的に導入されていないブロックとは、ブロックを構成する繰返し単位1個あたりの酸基導入量が平均0.1個以下であるブロックのことをいう。

【0009】

本発明の共重合体は、酸基が実質的に導入されていないブロックにおける繰返し単位が、ハロゲン原子を含むことを特徴とするものである。

ここで、ハロゲン原子は、繰返し単位の主鎖に直接置換していても、側鎖に含まれていてもよい。主鎖にハロゲン原子が直接置換しているブロックとしては、例えば炭素数6～18のハロゲン化アリーレン基、炭素数6～18のハロゲン化アリーレンオキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基等のハロゲン原子が直接置換した基を含むポリエーテル類、ポリスルフィド類、ポリフェニレン類、ポリケトン類、ポリスルホン類等の高分子、さらにはポリ(ハロゲン化アルキレン)類などが挙げられる。

【0010】

ここで、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素などが挙げられ、中でもフッ素が好ましい。炭素数6～18のハロゲン化アリーレン基の代表例としては、例えば、テトラフルオロフェニレン基、オクタフルオロビフェニレン基等が挙げられる。

炭素数 6～18 のハロゲン化アリーレンオキシ基の代表例としては、例えば、テトラフルオロフェニレンジオキシ基、オクタフルオロビフェニレンジオキシ基等が挙げられる。

炭素数 1～10 のハロゲン化アルキレン基の代表例としては、例えばジフルオロメチレン基、テトラフルオロエチレン基、オクタフルオロブチレン基、1,1,2-トリフルオロ-2-クロロエチレン基、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロペンチレン基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-デカフルオロヘプチレン基等が挙げられる。

炭素数 1～10 のハロゲン化アルキレンジオキシ基の代表例としては、例えばテトラフルオロエチレンジオキシ基、オクタフルオロブチレンジオキシ基、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,5-ペンチレンジオキシ基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-デカフルオロ-1,7-ヘプチレンジオキシ基等が挙げられる。

【0011】

また側鎖にハロゲン原子を含むブロックとしては、炭素数 1～10 のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基等のハロゲン原子が置換した基を側鎖に含むポリエーテル類、ポリスルフィド類、ポリフェニレン類、ポリケトン類、ポリスルホン類等の高分子が挙げられる。

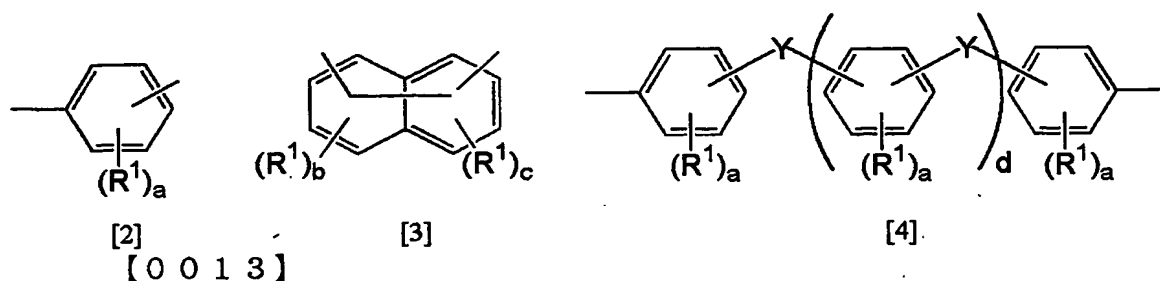
炭素数 1～10 のハロゲン化アルキル基の代表例としては、例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。ハロゲン化アリール基の代表例としては、例えばペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。

【0012】

酸基が実質的に導入されていないブロックは、とりわけその繰返し単位が一般式 [1] で表される高分子であることが好ましい。



(式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、 Ar^1 、 Ar^2 は互に独立に下式 [2]、[3] または [4] で示される 2 価の芳香族基を表す。



(R^1 は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ヒドロキシ基、アセチル基、ベンゾイル基又はハロゲンを表す。 R^1 が複数ある場合は、それらは同一であっても異なっても良い。 a 、 b 、 c はそれぞれ独立に0～4の整数を表すが、 b と c の和は0～6であり、 d は0～2の整数を表す。 Y は、直接結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^2)_2-$ 、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、炭素数1～5のアルキレンジオキシ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレンジオキシ基、 Y が複数ある場合は、これらは同一であっても異なってもよい。 R^1 、 Y （複数ある場合は、そのうちの少なくとも1個）のいずれかはハロゲンを含む。 R^2 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のハロゲン化アルキル基を表し、2つの R^2 は、同一であっても異なっても良く又環を形成していても良い。))

【0014】

ここで、 R^1 における、炭素数1～10のアルキル基の代表例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。炭素数1～10のハロゲン化アルキル基の代表例としては、例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。ハロゲン化アリール基の代表例としては、例えばペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。ハロゲンの代表例としては、例えばフルオロ、クロロ、プロモが挙げられる。 R^1 としては、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ハロゲンが好ましく、中でもトリフルオロメチル基、フルオロ基がより好ましい。

【0015】

また Y における、炭素数1～5のアルキレン基の代表例としては、例えば、メチレン基、エチレン基等が挙げられる。炭素数1～10のハロゲン化アルキレン

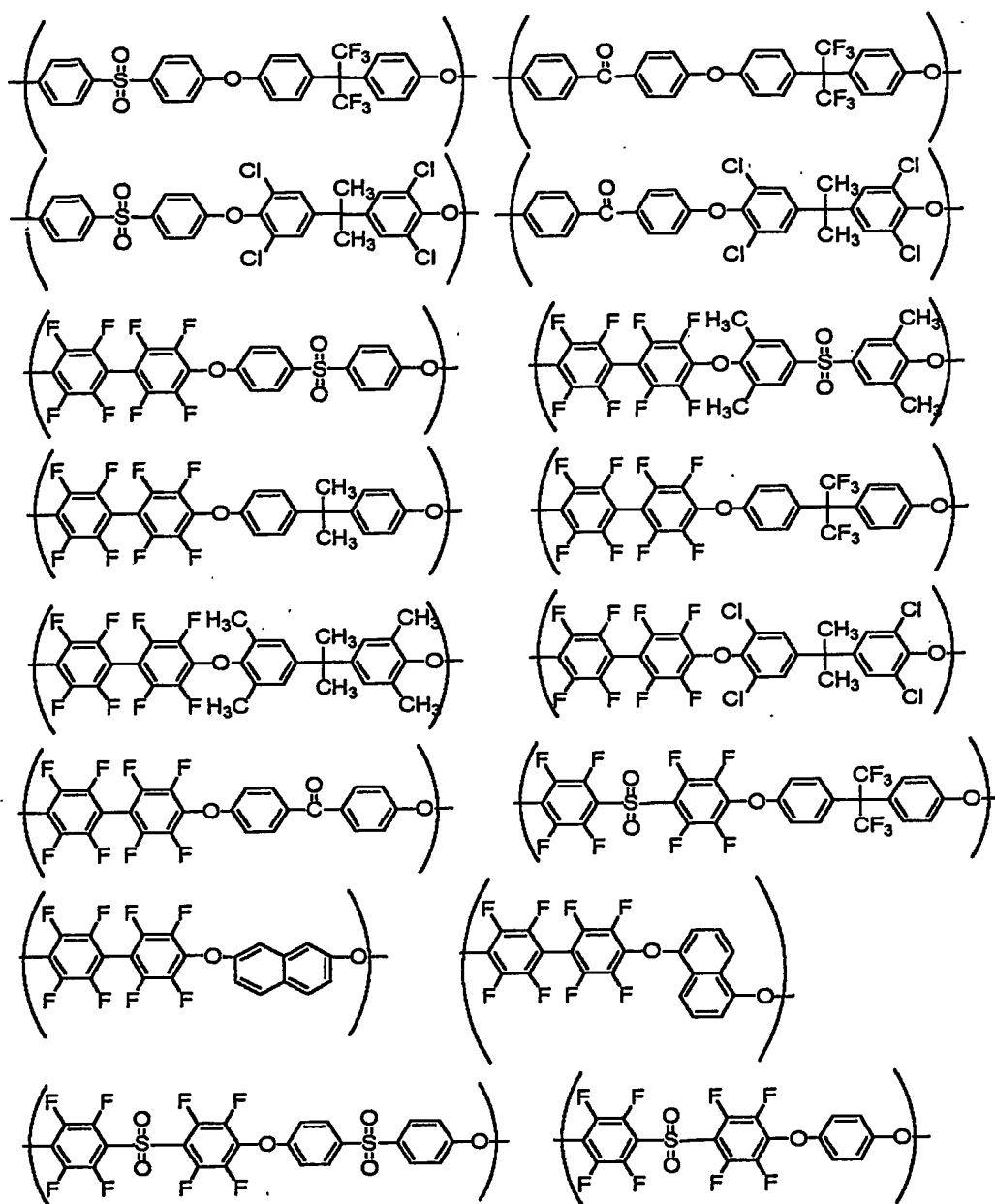
基の代表例としては、例えば、ジフルオロメチレン基、テトラフルオロエチレン基、オクタフルオロブチレン、1,1,2-トリフルオロ-2-クロロエチレン基等の他に、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロペンチレン基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-デカフルオロヘプチレン基等の部分ハロゲン化アルキレン基などが挙げられる。炭素数1~5のアルキレンジオキシ基の代表例としては、例えばメチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基等が挙げられる。炭素数1~10のハロゲン化アルキレンジオキシ基の代表例としては、例えば、テトラフルオロエチレンジオキシ基、オクタフルオロブチレンジオキシ基等の他に、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,5-ペンチレンジオキシ基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-デカフルオロ-1,7-ヘプチレンジオキシ基等の部分ハロゲン化アルキレンジオキシ基などが挙げられる。

R^2 における炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基の代表例としては、例えば上記と同様のものが挙げられる。また2個の R^2 が環を形成する場合としては、メチレンの炭素と一緒になった例えばシクロヘキサン環、フルオレン環等が挙げられる。

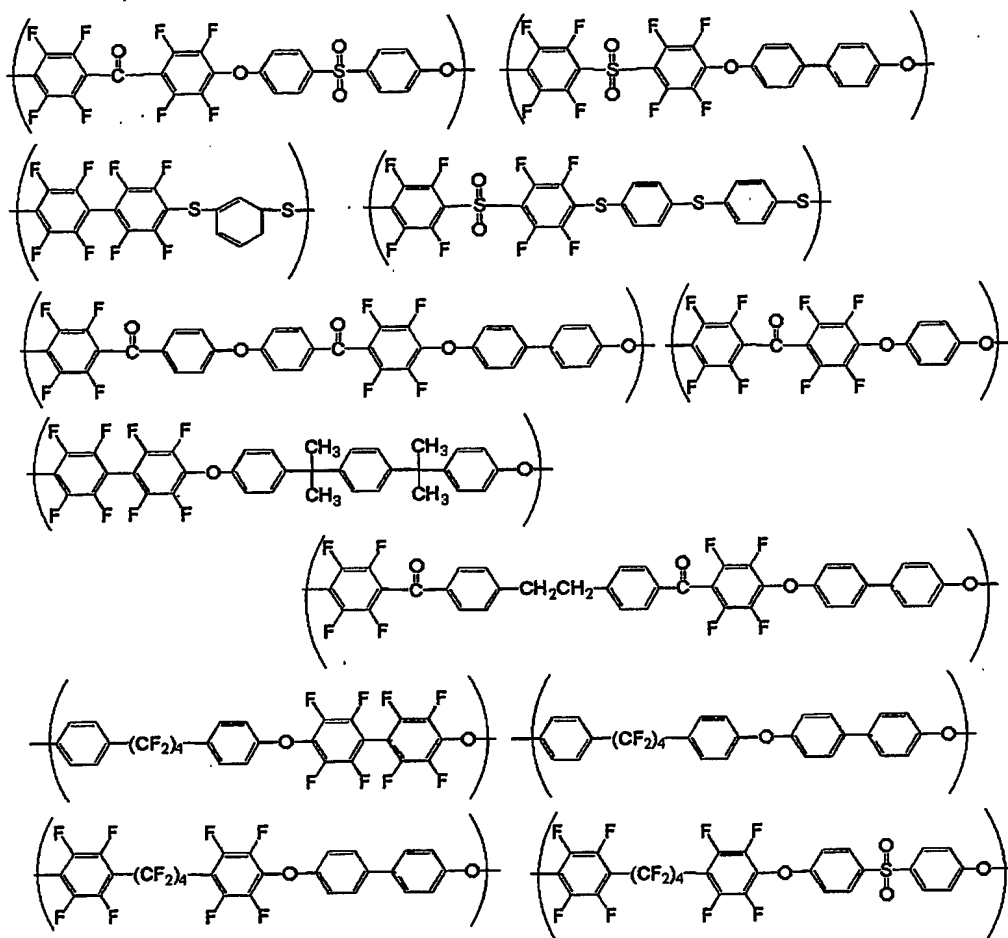
Yとしては直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、炭素数1~10のハロゲン化アルキレン基、炭素数1~10のハロゲン化アルキレンジオキシ基が好ましく、中でも $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ がより好ましい。

【0016】

一般式〔1〕で表される繰り返し単位を有するブロックとしては、たとえば下記のような繰り返し単位構造を有するポリエーテルあるいはポリスルフィドが好ましく用いられる。

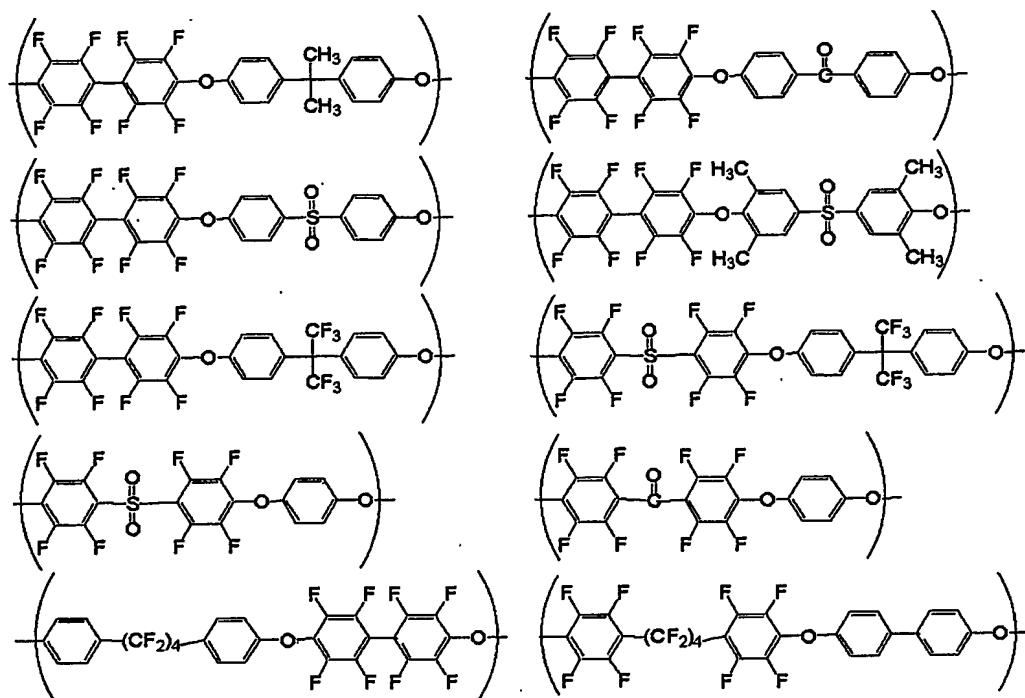


【0017】



【0018】

中でも、下記のような構造を有する繰り返し単位がさらに好ましい。



【0019】

上記のような一般式〔1〕で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体は、例えば、対応するジハロゲノ化合物と対応するジオール化合物をアルカリ存在下に溶媒中で縮合する等の公知の方法により製造することができる。より具体的には、一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体の一例である、ポリ(オキシオクタフルオロビフェニレンオキシフェニレンスルホニルフェニレン)は、例えば、デカフルオロビフェニルと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを重ね縮合して製造することができる。

アルカリとしては、炭酸カリウム等、公知のものを用いることができる。溶媒としては、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、スルホン系溶媒、スルホキシド系溶媒などを用いることが出来るが、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジフェニルスルホン等が好ましく用いられる。

重合反応の反応温度は、通常20℃～300℃、好ましくは50℃～200℃である。

【0020】

該前駆体の数平均分子量は2000～500000が好ましく、より好ましくは5000～300000であり、さらに好ましくは、8000～100000のものが用いられる。数平均分子量が2000より小さいと共重合体のフィルム強度や耐熱性が低下する場合があります、数平均分子量が500000より大きいと、後のブロック共重合工程あるいは製膜工程において用いる溶媒への溶解性が低下する場合があります。

【0021】

本発明の共重合体は、上記のようなブロック、すなわち酸基が実質的に導入されていないブロックにおける繰返し単位が、ハロゲン原子を含むことを特徴とするものであるが、もう一方のブロックである酸基が導入されたブロックとしては、例えば、ポリスチレン、ポリ(α-メチルスチレン)、ポリ(アリーレンエーテル)、ポリ(フェニルグリシジルエーテル)、ポリ(アリーレンスルフィド)、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリ(フェニルメチルシロキサン)、ポリ(ジフェニルシロキサン)、ポリ(フェニルメチルフォスファゼン)、ポリ(ジフェニルフォスファゼン)、エポキシ樹脂等からなるブロックに、スルホン酸基、スルホニルイミド基、ホスホン酸基、カルボン酸基等の酸基が導入されたブロックが挙げられる。

酸基としては、スルホン酸基、スルホニルイミド基であることが好ましい。

【0022】

中でも、下記一般式〔5〕で表される繰返し単位を有するブロックに上記のような酸基が導入されたブロック、下記一般式〔6〕で表される繰返し単位を有するブロックに上記のような酸基が導入されたブロック、下記一般式〔7〕で表される繰返し単位を有するブロックに上記のような酸基が導入されたブロック、または下記一般式〔8〕で表される単位を有するブロックが好ましい。

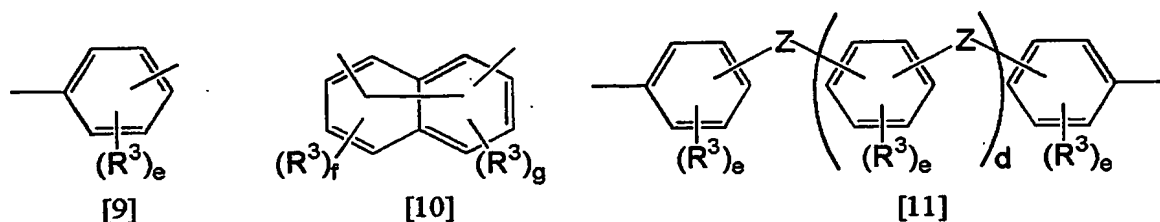
【0023】

一般式〔5〕



(式中、 X^2 は酸素原子または硫黄原子を表す。 Ar^3 、 Ar^4 は互に独立に下式〔9〕、〔

10] 又は [11] で示される 2 価の芳香族基を表す。



(R^3 は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルキルオキシ基、フェノキシ基又はフェニル基を表わす。e は 0～3 の整数を表し、d は前記と同じ意味を表す。f、g は 0～4 の整数を表すが、f と g の和は 0～5 である。 R^3 が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。Z は直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-NR^4-$ 、炭素数 1～20 のアルキレン基、炭素数 1～10 のハロゲン化アルキレン基、炭素数 1～20 のアルキレンジオキシ基又は炭素数 1～10 のハロゲン化アルキレンジオキシ基を表し、Z が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。 R^2 は前記と同じ意味を、 R^4 は水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を表す。)

【0024】

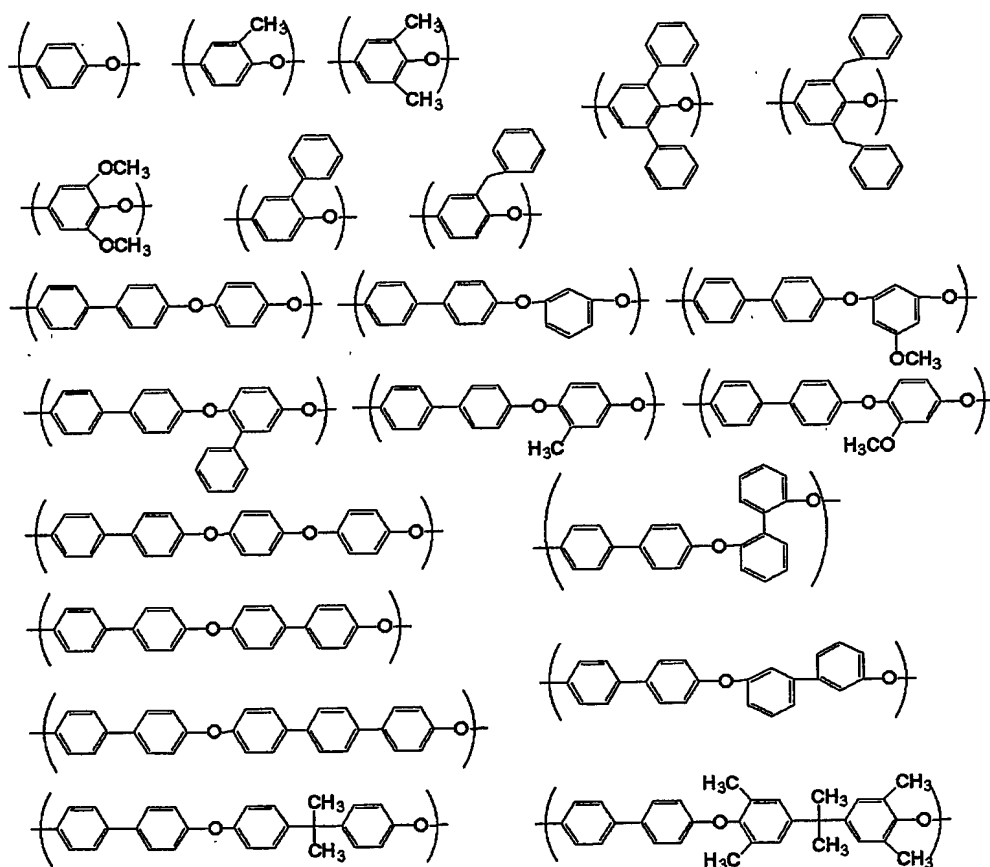
ここで、 R^3 における炭素数 1～6 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が、炭素数 1～6 のアルキルオキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

また Z における炭素数 1～20 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が、炭素数 1～10 のハロゲン化アルキレン基としては、例えばジフルオロメチレン基、テトラフルオロエチレン基、オクタフルオロブチレン基などが挙げられる。また炭素数 1～20 のアルキレンジオキシ基としては、例えばメチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基等が、炭素数 1～10 のハロゲン化アルキレンジオキシ基としては、例えばジフルオロメチレンジオキシ基、テトラフルオロエチレンジオキシ基、オクタフルオロブチレンジオキシ基などが挙げられる。 R^4 における炭素数 1～6 のアルキル基としては、 R^3 の場合と同様なものが挙げられる。

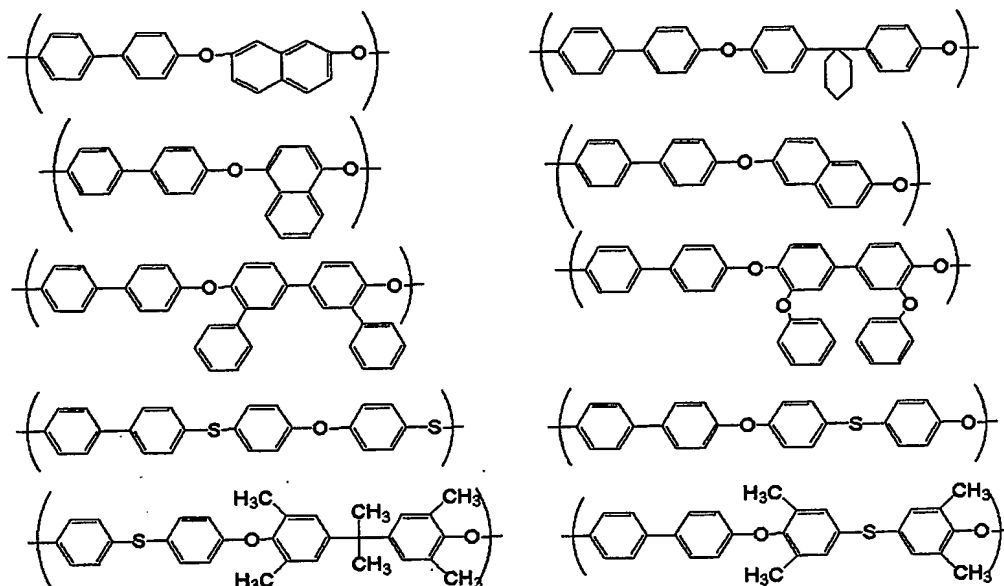
【0025】

一般式〔5〕で表される繰り返し単位を有するブロックの代表例としては、例えばポリ（アリーレンエーテル）類、ポリ（アリーレンスルフィド）類などが挙げられる。中でも、Zとしては－O－または－S－で表されるポリ（アリーレンエーテル）またはポリ（アリーレンスルフィド）が好ましく、たとえば下記のような構造を有する繰り返し単位であることが好ましい。

〔0026〕

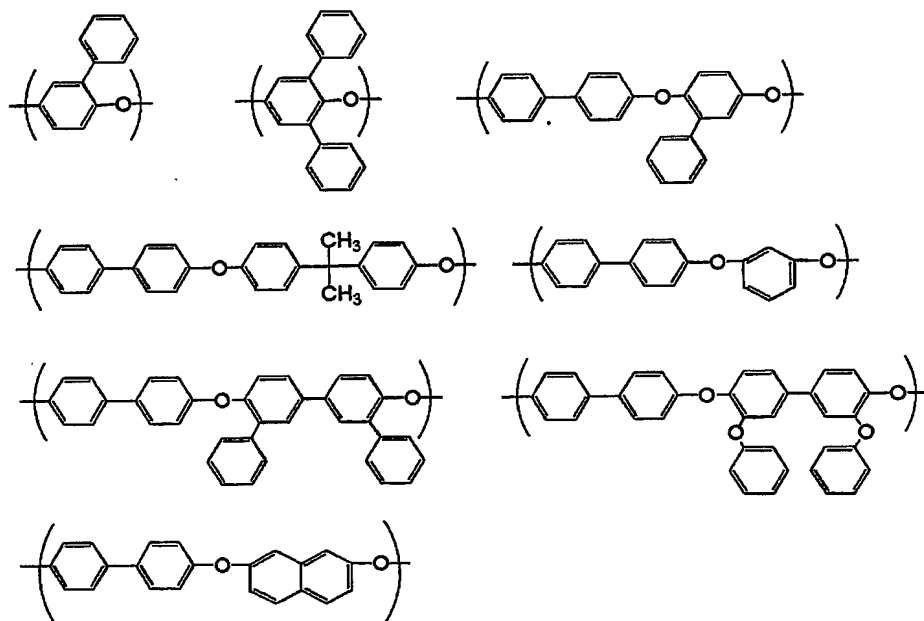


【0027】



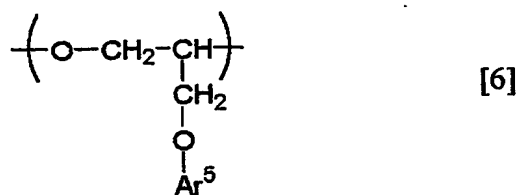
【0028】

下記のような構造を有する繰り返し単位がさらに好ましい。

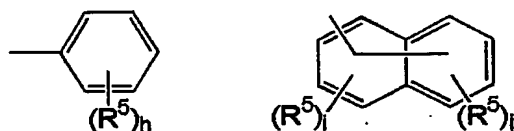


【0029】

一般式 [6]



(式中、 Ar^5 は下式[12]又は[13]で示される1価の芳香族基を表す。



(式中、 R^5 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルキルオキシ基、フェノキシ基又はフェニル基を表わし、 h は0～4の整数を、 i は0～3の整数を、 j は0～4の整数を表し、 i と j の和は0～6のである。 R^5 が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。))

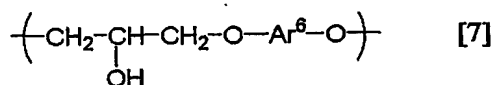
【0030】

ここで、炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。炭素数1～6のアルキルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

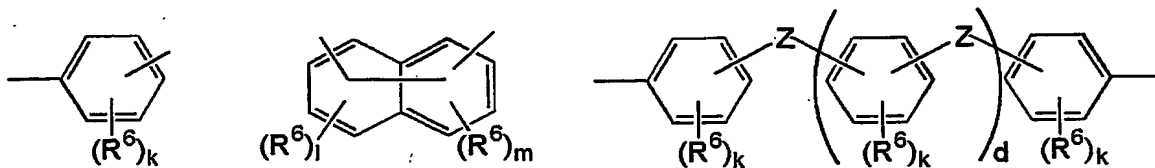
また、 Ar^5 の代表例としては、例えばフェニル基、*o*-トルイル基、*m*-トルイル基、*p*-トルイル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、2,4,5,6-テトラメチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2-ピフェニル基、4-ピフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。

【0031】

一般式[7]



(式中、 Ar^6 は下式[14]、[15]又は[16]で示される2価の芳香族基を表す。



[14]

[15]

[16]

(R^6 は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルキルオキシ基、フェノキシ基又はフェニル基を表わし、 k は 0～3 の整数を、 l 、 m は 0～4 の整数を表し、 l と m の和は 0～5 である。 R^6 が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。 Z 、 d は前記と同じ意味を表す。))

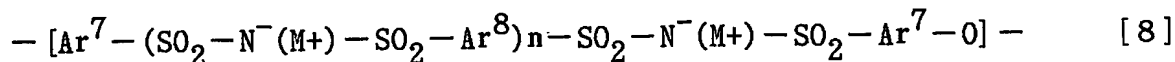
【0032】

ここで、炭素数 1～6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。炭素数 1～6 のアルキルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基等が挙げられる。

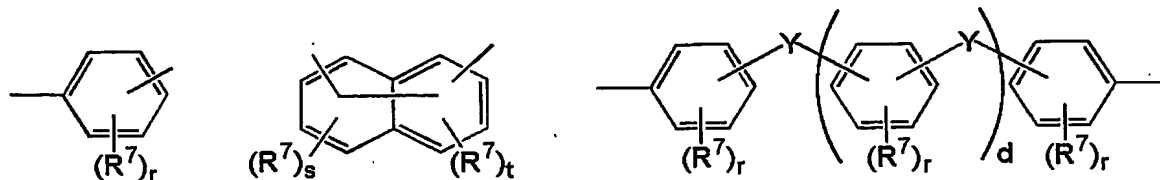
また、 Ar^6 の代表例としては、例えば m -フェニレン基、 p -フェニレン基、1,2-ナフチレン基、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、2,7-ナフチレン基、4,4'-ビフェニリレン基、2,4'-ビフェニリレン基、イソピリデンジフェニレン基、ヘキサフルオロイソピリデンジフェニレン基等が挙げられる。

【0033】

一般式 [8]



(式中、 Ar^7 、 Ar^8 は、互に独立に下式 [17]、[18] 又は [19] で示される 2 価の芳香族基を表し、 n は、0～3 の整数を、 M^+ は、水素イオン、アルカリ金属イオン及びアンモニウムから選ばれるイオンを表す。



[17]

[18]

[19]

(R^7 は、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数

1～10のアルキルオキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、ヒドロキシ基、アセチル基、ベンゾイル基、ニトリル基、スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基またはハロゲンを表し、 r 、 s 、 t は0～4の整数を表し、 s と t の和は0～6である。 R^7 が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。 Y 、 d は、前記と同じ意味を表す。)

【0034】

ここで、炭素数1～10のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、炭素数6～12のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。炭素数1～10のアルキルオキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基等が挙げられる。ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素が挙げられる。

【0035】

M^+ のイオン解離度は隣接する芳香族基、 Ar^7 、 Ar^8 の置換基によって変化し、置換基の電子吸引性が高いほどイオン解離度が高くなる。従って、 Ar^7 、 Ar^8 としては電子吸引性の高い置換基で置換されているもの、例えばハロゲノ基が置換されているものが好ましく、フルオロ基が置換されているものがより好ましい。中でも Ar^7 、 Ar^8 が、テトラフルオロフェニレン基である場合には、 M^+ のイオン解離度が高いことからとりわけ好ましい。

また M^+ としては、水素イオン、アルカリ金属イオン及びアンモニウムイオンが挙げられるが、高分子電解質を燃料電池に用いる場合、 M^+ は水素イオンであることが望ましい。

【0036】

前記一般式〔5〕で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体は、公知の方法により製造することができる。例えば、ポリ（フェニレンエーテル）の場合、フェノールを触媒存在下で酸化する酸化重合法や、ハロゲン化フェノールを触媒とアルカリ存在下に縮合するいわゆるウルマン反応と呼ばれる方法等により製造できる。また、該前駆体は、ジハロゲン化合物とジオール化合物とをアルカリ存在下（場合により触媒存在下）に縮合する方法により製造することもできる。

【0037】

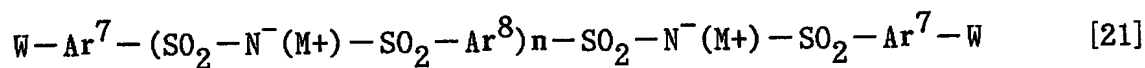
また一般式〔6〕で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体は、例えば特開2001-250567記載の方法等、公知の方法に準拠して得られる。

【0038】

一般式〔7〕で表わされる繰り返し単位を有するエポキシ樹脂は、一般に公知のエポキシ樹脂の合成方法により合成することができ、例えば特開2001-250567記載の方法に準拠して得られる。

【0039】

一般式〔8〕で示される重合単位を有するブロックは、たとえば下式〔21〕で示される化合物と式〔22〕で示される芳香族ジオールとを重合させる方法により合成される。



(式中、 Ar^7 、 Ar^8 、 n 、 M^+ は前記と同じ意味を表す。 Ar^9 は2価の芳香族基を表し、 W はハロゲン、ニトロ基を表す。)

【0040】

上式〔21〕で示される化合物は、次のようにして製造できる。

$n=0$ のものは、例えば、対応するスルホニルクロリド化合物である $W-Ar^7-SO_2Cl$ と、スルホンアミド化合物である $W-Ar^7-SO_2NH_2$ とを塩基存在下、反応させることにより容易に製造することができる。

なお、ここで用いられるスルホンアミド化合物は、例えば対応するスルホニルクロリド化合物である $W-Ar^7-SO_2Cl$ を塩基存在下、アンモニアまたは塩化アンモニウム等と反応させることにより製造することができる。

【0041】

また $n=1$ のものは、例えば、スルホンアミド化合物である $W-Ar^7-SO_2NH_2$ と対応するビススルホニルクロリド化合物である $ClSO_2-Ar^8-SO_2Cl$ との反応、またはスルホニルクロリド化合物である $W-Ar^7-SO_2Cl$ と対応するビススルホンアミド化合物である $NH_2SO_2-Ar^8-SO_2NH_2$ との反応により容易に製造することがで

きる。反応は、例えば $n = 0$ の場合と同様な条件で実施される。ここで用いられるビススルホンアミド化合物もまた、対応するビススルホニルクロリド化合物をアンモニアまたは塩化アンモニウム等と反応させることにより製造することができる。

【0042】

また n が 2 及び 3 のものは、例えば、ビススルホニルクロリド化合物およびビススルホンアミド化合物と、スルホニルクロリド化合物またはスルホンアミド化合物との 3 元系で反応させることにより製造することができる。ただし、化合物 [21] の段階での精製が難しい場合が多く、最終的なポリマーの分子量を上げることが困難である場合があるので、 $n = 0$ または $n = 1$ の化合物 (6) を用いることが好ましい。

【0043】

化合物 [21] の製造に用いるスルホニルクロリド化合物の代表例としては、例えば 4-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、3-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、2-フルオロベンゼンスルホニルクロリド、ジフルオロベンゼンスルホニルクロリド、トリフルオロベンゼンスルホニルクロリド、テトラフルオロベンゼンスルホニルクロリド、ペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド、4-クロロベンゼンスルホニルクロリド、3-クロロベンゼンスルホニルクロリド、2-クロロベンゼンスルホニルクロリド、ジクロロベンゼンスルホニルクロリド、トリクロロベンゼンスルホニルクロリド、4-ブロモベンゼンスルホニルクロリド、3-ブロモベンゼンスルホニルクロリド、2-ブロモベンゼンスルホニルクロリド、ジブロモベンゼンスルホニルクロリド、4-ニトロベンゼンスルホニルクロリド、3-ニトロベンゼンスルホニルクロリド等が挙げられる。これらは 2 種以上使用することもできる。また、これらのスルホニルクロリド化合物の代わりにスルホニルフルオライド化合物を用いてもよい。

【0044】

化合物 [21] の製造に用いるビススルホニルクロリド化合物の代表例としては、例えば 1, 4-ベンゼンジスルホニルクロリド、1, 3-ベンゼンジスルホニルクロリド、1, 2-ベンゼンジスルホニルクロリド、4, 4'-ビフェニルジス

ルホニルクロリド、ナフタレンジスルホニルクロリド等が挙げられる。これらは2種以上使用することもできる。また、これらのビススルホニルクロリド化合物の代わりにビススルホニルフルオライド化合物を用いてもよい。

【0045】

化合物[22]で表されるジオール化合物として、ハイドロキノ、レゾルシノール、カテコール、2-メチルハイドロキノ、2,6-ジメチルハイドロキノ、2-メトキシハイドロキノ、2-フェニルハイドロキノ、2,6-ジフェニルハイドロキノ、ハイドロキノスルホン酸、2-メチルレゾルシノール、2,4-ジメチルレゾルシノール、2-フェニルレゾルシノール、2,4-ジフェニルレゾルシノール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、6,7-ジヒドロキシ-2-ナフタレンスルホン酸、2,7-ジヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸、4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジスルホビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジフェニルビフェニル、2,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジスルホジフェニルスルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、これらのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩)等が挙げられる。こ

れらは2種以上使用することもできる。

中でもハイドロキノン、ハイドロキノンスルホン酸、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジフェニルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、これらのアルカリ金属塩等が反応性が高く、好ましく用いられる。

【0046】

化合物[21]と芳香族ジオール[22]との重合反応は、アルカリの共存下を実施する公知の方法に準拠して実施し得る。アルカリとしては、重合活性を有する公知のものが使用できる。好ましくはアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属炭酸塩などが使用される。中でも炭酸カリウムが好適に用いられる。

また重合反応は、溶媒を用いない熔融状態でも行うことは可能であるが、溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、スルホン系溶媒、スルホキシド系溶媒などを用いることが出来るが、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジフェニルスルホン等が好ましく用いられる。

重合反応の反応温度は、通常20℃～300℃、好ましくは50℃～200℃である。

【0047】

上記式[5]～[8]で表される繰り返し単位を有するブロックの前駆体の数平均分子量は2000～500000が好ましく、より好ましくは3000～300000であり、さらに好ましくは5000～100000のものが用いられる。数平均分子量が2000より小さいと共重合体のフィルム強度や耐熱性が低下する場合があります、数平均分子量が500000より大きいと、後のブロック共重合工程あるいは製膜工程において用いる溶媒への溶解性が低下する場合があります。

【0048】

本発明のブロック共重合体は、酸基が導入されたブロックと酸基が実質的に導入されていないブロックとをそれぞれ一つ以上有するものである。該ブロック共重合体の製造方法としては、例えば、①これら 2 種以上のブロックの前駆体を化学結合させた後、酸基を導入する方法、②ブロックの前駆体に酸基を導入した後、ブロック共重合体を合成する方法等が挙げられる。なお、ブロックの前駆体とは、ブロック化前の対応するオリゴマーないしはポリマーであって、共重合反応等によりブロックとなる反応部位をもつ単独高分子のことをいう。

【 0 0 4 9 】

ブロックの前駆体を化学結合させる方法自体には特に制限はなく、それぞれのブロックの組合せに応じた適切な公知の方法を用いることができる。ブロック共重合体の代表的製造方法としては、例えば前駆体の末端同士を結合させる方法、前駆体の末端を連結剤を介して結合させる方法、前駆体にモノマーを重合させる方法が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

例えば、一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体と、一般式〔5〕で示されるブロックの前駆体の一例であるポリ（フェニレンエーテル）類とを結合させる場合、末端に水酸基が残存したポリ（フェニレンエーテル）類と末端にハロゲン基が残存した一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体とをアルカリ存在下に縮合する方法が挙げられる。また、末端に水酸基が残存したポリ（フェニレンエーテル）類と末端に水酸基が残存した一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体とを結合させる場合は、4，4'-ジフルオロベンゾフェノンまたはデカフルオロビフェニル等のジハロゲン化合物を連結剤として用い、同様の縮合反応で結合させることもできる。

【 0 0 5 1 】

また、一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体と、一般式〔6〕で示されるブロックの前駆体の一例であるポリ（フェニルグリシジルエーテル）類とを結合させる場合、例えば末端に水酸基を有する一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体をアルカリ金属フェノレートに変換し、これを重合開始点として芳香環を含むグリシジルエーテルの開環重合を行うことにより製造することができる。

また、エピクロロヒドリン等のブロック化反応に使用できるハロゲノ基を含むグリシジルエーテルをフェニルグリシジルエーテルと共重合したブロックの前駆体をまず合成し、これと末端に水酸基が残存した一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体とをアルカリ存在下に縮合する方法によっても製造し得る。

【0052】

一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体と、一般式〔7〕で示されるブロックの前駆体の一例であるエポキシ樹脂とを結合させる場合、エポキシ樹脂の末端に残存するグリシジル基を一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体の末端に残存する水酸基に開環付加させて結合させる方法が挙げられる。

【0053】

また、一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体と、一般式〔8〕で示される重合単位を有するブロックの前駆体とを結合させる場合、例えば末端に水酸基が残存した一般式〔1〕で示されるのブロックの前駆体と、末端にハロゲノ基が残存した一般式〔8〕で示される重合単位を有するブロックの前駆体とをアルカリ存在下に縮合する方法、末端にハロゲノ基が残存した一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体と、末端に水酸基が残存した一般式〔8〕で示される重合単位を有するブロックの前駆体とをアルカリ存在下に縮合する方法等が挙げられる。末端に水酸基が残存した一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体と末端に水酸基が残存した一般式〔8〕で示される重合単位を有するブロックの前駆体とを結合させる場合は、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンまたはデカフルオロビフェニル等のジハロゲン化合物を連結剤として用い、同様の縮合反応で結合させることもできる。末端にハロゲノ基が残存した一般式〔1〕で示されるブロックの前駆体と末端にハロゲノ基が残存した一般式〔8〕で示される重合単位を有するブロックの前駆体とを結合させる場合は、例えばヒドロキノンまたはビフェノール等のジオール化合物を連結剤として用い、同様の縮合反応で結合させることもできる。

【0054】

上記のようなブロック共重合反応は、溶媒を用いない熔融状態でも行うことは可能であるが、適当な溶媒中で行うことが好ましい。かかる溶媒としては、例え

ば芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、スルホン系溶媒、スルホキシド系溶媒などを用いることができるが、溶解性が高いことからアミド系溶媒、スルホキシド系溶媒が好ましい。ここで、アミド系溶媒としては、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられ、スルホキシド系溶媒としては、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

ブロック共重合反応は、通常20℃～250℃程度で実施され、より好ましくは50℃～200℃程度である。

【0055】

該ブロック共重合体の数平均分子量は5000～1000000が好ましく、より好ましくは10000～500000であり、さらに好ましくは15000～300000のものが用いられる。数平均分子量が5000より小さいと共重合体のフィルム強度や耐熱性が低下する場合があります、数平均分子量が100000より大きいと、後のブロック共重合工程あるいは製膜工程において用いる溶媒への溶解性が低下する場合があります。

【0056】

本発明に用いるブロック共重合体においては、酸基が実質的に導入されていないブロックがブロック共重合体全体に対して40～95重量%であることが好ましく、60～90重量%であることがさらに好ましい。酸基が実質的に導入されていないブロックが95重量%より多い場合は、酸基導入後のブロック共重合体中の酸当量が小さいために十分な高分子電解質としての性能が得られない場合があります、また、50重量%より少ない場合は酸基導入後のブロック共重合体の耐水性が低下する場合があります。

【0057】

酸基の導入については、上記①の方法を用いる場合、例えば一般式[1]と一般式[5]～[8]からなるブロック共重合体を、濃硫酸と反応させることにより、スルホン酸基の導入されたブロック共重合体を製造することができる。この場合の一般式[1]中のR¹またはYは電子吸引性基であることが好ましい。また、たとえば一般式[5]～[8]中のヒドロキシル基、メチル基、プロモ基などを、酸化、

縮合反応などによりスルホン酸基、スルホアルキルオキシ基、ホスホン酸基等に変換することで酸基を導入することもできる。

【0058】

上記②の方法を用いる場合、一般式[5]、[6]、[7]ないし[8]からなるブロックを合成してから、該ブロックに酸基を導入した後、一般式[1]で表されるブロックを結合させる方法がある。また、酸基の置換したモノマーを用いて一般式[5]、[6]、[7]ないし[8]からなるブロックを合成した後、一般式[1]で表されるブロックを結合させる方法もある。

【0059】

本発明におけるブロック共重合体のイオン交換容量（高分子電解質1g当たりの酸性基のモル数）は $0.5\text{ meq/g} \sim 3.0\text{ meq/g}$ が好ましく、より好ましくは $0.8\text{ meq/g} \sim 1.8\text{ meq/g}$ である。イオン交換容量が 0.5 meq/g より低いと十分なイオン伝導度が得られず高分子電解質としての特性が低下する場合がある。イオン交換容量が 3.0 meq/g より高い場合、耐水性が低下する場合がある。

【0060】

かくして、本発明のブロック共重合体が製造されるが、本発明のブロック共重合体をリチウム電池や燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として使用する際には、通常フィルムの形態で使用される。本発明のブロック共重合体をフィルムへ転化する方法に特に制限はないが、溶液状態より製膜する方法（溶液キャスト法）が好ましい。

溶液キャスト法の具体例としては、例えばブロック共重合体を適当な溶媒に溶解し、その溶液をガラス板やテフロン（登録商標）の板等の上に流延塗布し、溶媒を必要により減圧下、加熱して除去することにより製膜する方法が挙げられる。

【0061】

またイオン伝導性の向上などを目的として、低分子電解質や酸化合物、あるいは他の高分子電解質を添加したり、さらには溶媒を含浸させたりする方法などが知られている。燃料電池用途では他に水管理を容易にするために、無機あるいは有機の微粒子を保水剤として添加する事も知られている。これらの公知の方法は

いずれも本発明の目的に反しない限り使用できる。

また本発明においては、フィルムの機械的強度の向上などを目的として、電子線・放射線などを照射して架橋することもできる。さらには、多孔性のフィルムやシート（多孔膜）に含浸複合化したり、ファイバーやパルプを混合してフィルムを補強する方法などが知られており、これらの公知の方法はいずれも本発明の目的に反しない限り使用できる。

【0062】

フィルムの厚みは、特に制限はないが10～200 μm が好ましい。実用に耐えるフィルムの強度を得るには10 μm より厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能の向上のためには200 μm より薄い方が好ましい。膜厚は溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。

【0063】

次に本発明の燃料電池について説明する。

本発明の燃料電池は、触媒を含むガス拡散電極からなる陽極及び陰極と、陽極と陰極との間に配置される高分子電解質膜からなる膜－電極接合体を、水素ガスまたは空気あるいは酸素ガスの通路となる溝が形成された導電性カーボン板からなるセパレータの間にはさみ、セルに組み込むことによって得られる。

該触媒としては、水素または酸素の酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微粒子または白金合金微粒子を用いることが好ましい。該微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いられる。

該ガス拡散電極のガス拡散層に関しても公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーが好ましい。

また、本発明のブロック共重合体は、固体高分子形燃料電池の触媒層の構成要素の一つであるプロトン伝導材料としても使用可能である。

【0064】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

尚、ブロック共重合体の評価は、以下のように行った。

ブロック共重合体を5～20重量%の濃度になるようにN, N-ジメチルアセトアミド（以下DMAcと略称する）に溶解し、ガラス板上にキャスト製膜し、乾燥してフィルムを作製した。フィルムのプロトン伝導度を、温度80℃、相対湿度90%の条件で交流法で測定した。またフィルムの吸水率を、乾燥したフィルムを100℃の脱イオン水に2時間浸漬した後のフィルム重量増加量を乾燥時の重量を基準として求めた。

【0065】

実施例 1

(1) 臭化銅およびベンズイミダゾールを触媒として用い、クロロベンゼンを溶媒として2-フェニルフェノールを50℃で酸素を酸化剤として酸化重合することにより、ポリ（2-フェニルフェニレンエーテル）を得た。

(2) 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとデカフルオロビフェニルを40:41のモル比で、炭酸カリウム共存下にDMAcを溶媒として80℃の温度で重縮合することにより、末端フッ素のポリ（オキシデカフルオロビフェニレンオキシフェニレンスルホニルフェニレン）を製造した。

(3) フラスコに、窒素気流下にポリ（2-フェニルフェニレンエーテル）を6g、ポリ（オキシデカフルオロビフェニレンオキシフェニレンスルホニルフェニレン）を14g、デカフルオロビフェニルを0.667g、炭酸カリウム0.442g、N, N-ジメチルアセトアミド（以下DMAcと略称する）100mlを加え80℃にて5時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を10%塩酸水溶液中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、メタノールで洗浄した後、60℃にて減圧乾燥して20.2gのブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体2.0gを98%硫酸20mlとともに室温下にて2日間攪拌した。大量の氷水中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、さらに洗液が中性になるまでイオン交換水による洗浄を繰返した後、減圧乾燥してスルホン化したブロック共重合体2.1gを得た。ブロック共重合体の評価結果を表1に示した。

【0066】

比較例 1

フラスコに、窒素気流下、ポリ（2-フェニルフェニレンエーテル）を30 g、スミカエクセル P E S 5 0 0 3 P（住友化学工業製、水酸基末端ポリエーテルスルホン）を70 g、炭酸カリウム2.8 g、DMAc 400 ml およびトルエン40 ml を加え、加熱攪拌してトルエンと水の共沸条件下にて脱水後、トルエンを蒸留除去した。80℃に冷却してデカフルオロビフェニル5.68 g を添加し、80℃にて4時間、100℃で2時間加熱攪拌した。反応液を10%塩酸水溶液中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、メタノールで洗浄した後、60℃にて減圧乾燥して102 g のブロック共重合体を得た。

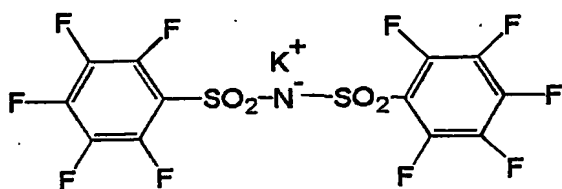
得られたブロック共重合体を98%硫酸と共に室温下にて攪拌し、均一溶液とした後さらに2時間攪拌を継続した。得られた溶液を大量の氷水中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収した。さらに洗液が中性になるまでイオン交換水による洗浄を繰返した後、減圧乾燥してスルホン化したブロック共重合体を得た。ブロック共重合体の評価結果を表1に示した。

【 0 0 6 7 】

参考例 1（ジスルホニルイミドの製造例）

室温下、塩化アンモニウム水溶液に、ペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリドのアセトン溶液を滴下し、その間水酸化ナトリウム水溶液でpH=7に調整した。析出した生成物をろ過し、トルエンから再結晶することにより、ペンタフルオロベンゼンスルホンアミドを得た。¹H-NMR、¹⁹F-NMRおよびIRにより構造を確認した。

ペンタフルオロベンゼンスルホンアミドのテトラヒドロフラン溶液に2倍モルのNaHを加え、引き続いて等モルのペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリドをゆっくり添加し、60℃で反応させた。反応マスを濾過した後、濾液を濃縮し、メタノールに溶解させこれにKOHメタノール溶液を加え、目的のジスルホニルイミド（以下BSIと略称する）をカリウム塩型として得た。アセトン-メタノール混合溶媒から再結晶精製した。



【0068】

実施例 2

フラスコに、窒素気流下にBSIを0.5g、ヒドロキノンスルホン酸カリウム塩を0.23g、炭酸カリウム0.16g、ジメチルスルホキシド4mlを加え80℃にて16時間加熱攪拌した。その後、ポリ（オキシデカフルオロピフェニレンオキシフェニレンスルホンルフェニレン）0.91gを加え、80℃で13時間、100℃で20時間反応させた。反応終了後、反応液を10%塩酸水溶液中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、メタノールで洗浄した後、減圧乾燥した。ブロック共重合体が褐色の固体として1.20g得られた。ブロック共重合体の評価結果を表1に示した。

【0069】

比較例 2

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4,4'-ジクロロジフェニルスルホンを16:15のモル比で、炭酸カリウム共存下にジフェニルスルホンを溶媒として200~290℃の温度で重縮合することにより、末端水酸基のポリエーテルスルホンを合成した。

フラスコに、窒素気流下にBSIを5.15g、ヒドロキノンスルホン酸カリウム塩を1.94g、炭酸カリウム1.59g、DMSO40mlを加え80℃にて6時間加熱攪拌した。その後、上記で合成した末端水酸基のポリエーテルスルホンオリゴマー10.80gを加え、80℃で10時間反応させた。反応終了後、実施例3と同様にしてポリマーを回収した。ブロック共重合体が茶色の固体として14.4gを得た。ブロック共重合体の評価結果を表1に示した。

【0070】

【表 1】

| | プロトン伝導度 (S/cm) | 吸水率 (%) |
|-------|----------------------|---------|
| 実施例 1 | 1.5×10^{-1} | 73 |
| 比較例 1 | 1.0×10^{-1} | 78 |
| 実施例 2 | 8.1×10^{-2} | 53 |
| 比較例 2 | 1.9×10^{-2} | 59 |

【0071】

【発明の効果】

本発明のブロック共重合体は、耐熱性、プロトン伝導性に優れるのみならず耐水性、化学的安定性にも優れた高分子電解質膜を与え、燃料電池のプロトン伝導膜等の電解質として有用である。

【書類名】

要約書

【要約】

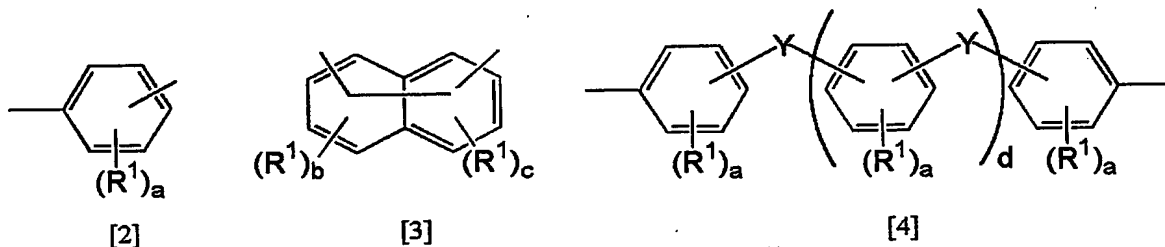
【課題】 燃料電池のプロトン伝導膜等として、優れた性能を示す共重合体を提供する。

【解決手段】 (1)酸基が導入されたブロックおよび酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、全てのブロックのうちの少なくとも一つのブロックにおける繰返し単位の一方向の末端基が、酸素及び／又は硫黄であって、かつ酸基が実質的に導入されていないブロックの繰返し単位の少なくとも一つが、ハロゲン原子を含むことを特徴とするブロック共重合体。

(2) ハロゲン原子を含むブロックの繰返し単位が、下記一般式[1]



(式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、 Ar^1 、 Ar^2 は互に独立に下式[2]、[3]または[4]で示される2価の芳香族基を表す。)



で示されることを特徴とする(1)のブロック共重合体。

【選択図】

なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社